第36卷 第3期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.3
2016年6月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Jun. 2016

生物医用挤压态Mg-Zn-Gd镁合金的组织与耐电化学腐蚀性能

冯晓伟[1,2] 戚文军[1] 黎小辉[1] 李志成[2]

1. 广东省工业技术研究院 (广州有色金属研究院) 广州 510650;
2. 中南大学材料科学与工程学院 长沙 410083

摘要:通过光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察了Mg-*x*Zn-*y*Gd (x=1~3,y=0~3) 合金的挤压态组织及腐蚀形貌。结果表明:挤压态组织得到细化,平均晶粒尺寸从Mg-3Zn合金的 (30±3) μm降到Mg-3Zn-1Gd合金的 (10±2) μm,说明挤压过程发生了明显的动态再结晶,第二相沿挤压方向趋于带状分布。Mg-*x*Zn-*y*Gd合金的腐蚀以点蚀为主,在浸泡的时间段内,Mg-3Zn-2Gd合金的腐蚀速率最快,Mg-3Zn合金的腐蚀速率最低。经固溶处理后,Mg-3Zn-2Gd和Mg-3Zn-3Gd合金的腐蚀速率由原来的 (0.605±0.025) 和 (0.352±0.021) mg/(cm^2·h)分别降为 (0.085±0.010) 和 (0.167±0.020) mg/(cm^2·h)。随着Zn含量的增加,自腐蚀电流密度逐渐降低,高频区容抗半环逐渐增大;随着Gd含量的增加,自腐蚀电流密度逐渐先升高后降低,高频区容抗半环先降低后升高。Mg-3Zn合金的自腐蚀电流密度最小,为8.65×10^{-3} (mA/cm^2);而其Faraday电阻R_t最大,为3312 Ω。

关键词:Mg-Zn-Gd合金 组织 电化学 腐蚀

中图分类号:TG146.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-4537(2016)03-0267-06

Microstructure and Electrochemical Corrosion Properties of Biomedical Extruded Mg-Zn-Gd Alloys

FENG Xiaowei[1,2], QI Wenjun[1], LI Xiaohui[1], LI Zhicheng[2]

1. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: The microstructure and corrosion morphology of extruded alloys Mg-*x*Zn-*y*Gd (x=1~3, y=0~3) were observed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM). Results show that after extrusion the microstructure of the alloys is obviously refined and further refined by Gd addition, *i.e.* the average grain size decreases from (30±3) μm for Mg-3Zn to (10±2) μm for Mg-3Zn-3Gd. The dynamic recrystallization occurs during the extrusion, while the second phase particles tend to distribute as belts along the extrusion direction. Mg-*x*Zn-*y*Gd alloy is sensitive to pitting corrosion in the Hank's solution. Among others the corrosion of Mg-3Zn-2Gd is the fastest, while that of Mg-3Zn is the slowest. After solid solution treatment, the corrosion rate of Mg-3Zn-2Gd and Mg-3Zn-3Gd decreases from (0.605±0.025) and (0.352±0.021) mg/(cm^2·h) to (0.085±0.010) and (0.167±0.020) mg/(cm^2·h) respectively. With increasing Zn content the corrosion current density decreases and the high-frequency capacitance increases gradually; with the increase

定稿日期:2015-04-10

基金项目:广东省中国科学院全面战略合作项目 (2011A090100004),广东省产学研重大项目 (2010A090200078) 和天河区科技攻关项目 (201406YG069) 资助

作者简介:冯晓伟,男,1990年生,硕士生

通讯作者:戚文军,E-mail:qiwenjun987@sohu.com,研究方向为变形镁合金的加工

DOI:10.11902/1005.4537.2015.050

of Gd content, the corrosion current density and high-frequency capacitance of the alloys rise firstly and then reduce gradually. Mg-3Zn alloy exhibits aminimum corrosion current density (8.65×10^{-3} mA/cm^2)and a maximum Faraday resistance R_t (3312 Ω).

Key words: Mg-Zn-Gd alloy, microstructure, electrochemistry, corrosion

1 前言

由于镁合金具有与人体骨相近的密度和弹性模量等诸多优良的力学性能，近年来已成为生物医用材料领域研究的热点之一。目前的金属植入材料都是不可降解的 (不锈钢和钛合金)，当人体骨骼愈合后，需要进行二次手术取出，增加了患者的痛苦和经济负担，而镁合金作为可降解骨植入材料的诱人前景已经引起了国内外学者的广泛关注[1-3]。与目前临床正使用的各种金属植入材料相比，镁合金作为硬组织植入材料具有以下几个突出的特点：(1) 安全性：Mg是人体内仅次于Ca，Na和K的常量元素，参与体内一系列新陈代谢过程，可以促进新骨组织的生长，成人体内约含1 mol的Mg，其中近1/2储存在骨骼组织中。过量的Mg可以通过尿液排出体外，因此Mg以一定速率降解时不会对人体产生不良影响。(2) 生物学特性：Mg是一种能激活多种酶的重要元素，Mg^{2+}可催化或激活体内300多种酶，完成体内多种代谢过程，并在维持K^+平衡方面起着重要作用。Mg还是能量转运、贮存和利用的关键元素，能调节RNA和DNA结构。因此，Mg对于调节细胞的生长和维持膜结构有重要作用[4]。(3) 可降解性：Mg具有很低的标准电极电位，在含Cl^-的溶液 (如人体体液) 中易生成Mg^{2+}被周围机体组织吸收或通过体液排出体外，因此Mg可以被人体体液完全降解。(4) 力学相容性：镁合金是现有最轻的金属结构材料，其密度约在1.74 g/cm^3，与人骨密质骨密度(1.75 g/cm^3) 相当，且具有很高的比强度和比刚度，镁合金的弹性模量为40~45 GPa，与人体骨相当。Gd是改善镁合金性能的重要稀土元素之一，其在Mg中的固溶度高 (4.53%，原子分数)，且固溶度随温度的下降迅速降低，在开发新型高性能镁合金领域中已显示出巨大的潜力，含Gd镁合金 (如Mg-Gd-Y[5]和Mg-Gd-Zn[6]) 的力学性能和微观组织研究都取得了进展，且Gd作为生物医用镁合金添加元素的可行性亦得到证实[7]。Hort等[8]从Mg—RE二元合金出发，通过系统研究微观组织和力学性能的关系，认为稀土元素Gd能够用来设计满足适合生物体可降解镁合金的需要。为此，本文将通过系统研究Mg-*x*Zn-*y*Gd合金 (x=1~3，y=0~3) 挤压态组织以及挤压态合金在模拟体液中的腐蚀降解性能，从而探索Mg-Zn-Gd系合金作为血管支架材料应用的可行性。

2 实验方法

熔炼好的铸坯Mg-*x*Zn-*y*Gd合金 (x=1~3，y=0~3) 置于热处理炉中经400 ℃均匀化处理8 h后，机加工至ϕ100 mm，在638T挤压机上进行挤压实验，挤压参数如下：挤压比λ=30，挤压温度T=400 ℃，挤压速度V=4~6 mm/s。挤压态镁合金棒材固溶处理温度为520 ℃，固溶时间为24 h。

挤压态试样用苦味酸腐蚀液 (1.5 g苦味酸+25 mL乙醇+5 mL乙酸+10 mL蒸馏水) 腐蚀后，再在Leica DM IRM型光学显微镜 (OM) 上进行组织观察。在配有OXFORD7412型能谱仪 (EDS) 的JEOLJXA-8100型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行微观观察。通过D/MAX-RC型X射线衍射仪 (XRD) 定性的分析出合金中所含物相种类，工作电压40 kV，工作电流100 mA，扫描速率4°/min，步长0.02°。将挤压后得到的棒状镁合金机加工成ϕ12 mm×15 mm的短棒，用砂纸将各试样的表面打磨光滑后，置于丙酮溶液中用超声波清洗10 min后干燥称量，然后取3个平行样品用极细的尼龙绳绑好悬挂于盛有150 mL Hank's模拟体液的烧杯中，然后将烧杯放入可程式恒温恒湿试验机里，温度设置为37 ℃，实验浸泡时间分别为72，168，240，400和720 h。将取出的样品放入沸腾的200 g/L CrO_3+10 g/L $AgNO_3$溶液中清洗2 min，以去除沉积在表面的腐蚀产物，接着分别置于丙酮溶液中用超声波清洗10 min，室温干燥后在高精度的电子天平上称量其腐蚀后的重量。平均腐蚀速率由下式进行计算：

$$v = \Delta m/(At) \quad (1)$$

式中：Δm为试样腐蚀前、后的质量差；A为试样与溶液接触部分的表面积；t为浸泡的时间。

电化学测试实验在CS1350电化学工作站上进行。试样为工作电极，大面积Pt片为辅助电极，饱和甘汞电极作为参比电极，工作电极面积为1.1 cm^2。开路电位的测量在电化学阻抗谱 (EIS) 和动电位极化曲线测试之前进行，以确保后两者在测试前电位达到稳定值。EIS是在开路电位条件下测量的，频率扫描范围为10^5~10^{-2} Hz。动电位极化曲线的测试在开路电位和EIS测试完毕之后进行，极化测试电位的扫描范围为相对于开路电位±0.5 V，以0.5 mV/s

进行动电位扫描获得极化曲线。

3 结果与分析

3.1 挤压态组织

图1为Mg-*x*Zn-*y*Gd合金挤压方向上的金相图。合金在挤压过程中发生了明显的动态再结晶，组织中出现了大量细小的等轴再结晶晶粒。由图中可知，第二相在挤压过程中被破碎，沿挤压方向呈带状分布，为挤压过程形成的纤维组织。第二相周围晶粒明显细小，表明第二相的存在抑制再结晶晶粒的长大。而部分为未发生动态再结晶的原始晶粒，沿挤压方向被拉长。随着Gd含量的增加，平均晶粒尺寸从Mg-3Zn合金的(30±3) μm逐渐降至Mg-2Zn-1Gd合金的(10±2) μm，继续增加Gd的含量，晶粒并未得到细化。图2为固溶处理后的Mg-3Zn-2Gd和Mg-3Zn-3Gd合金的金相图，Mg-Zn-Gd三元相大量固溶于Mg基体中，动态再结晶晶粒明显长大，晶粒平均尺寸为135 μm。相比之下，增加Gd含量后，第二相会出现一定程度团聚，高Gd含量试样的晶粒均匀性不如低Gd含量的，造成原始晶粒尺寸偏大。在固溶处理后，晶粒长大也会更为显著。

3.2 挤压态物相分析

挤压态Mg-3Zn和Mg-3Zn-2Gd合金的XRD谱见图3。与纯Mg的标准谱对比可知，挤压态Mg-3Zn二元合金的XRD谱衍射峰向右偏移了0.3°，说明Zn与Mg形成固溶体，引起晶格畸变。Mg-3Zn中在2θ为34.587°与63.374°的衍射强度增强，且与$MgZn_2$的衍射峰重叠，所以可以确定Mg-3Zn合金主要由α-Mg基体和$MgZn_2$相组成。而挤压态Mg-3Zn-2Gd合金的XRD谱除α-Mg基体峰外还存在Mg-Zn-Gd三元相的峰，但观察不到$MgZn_2$相的峰。

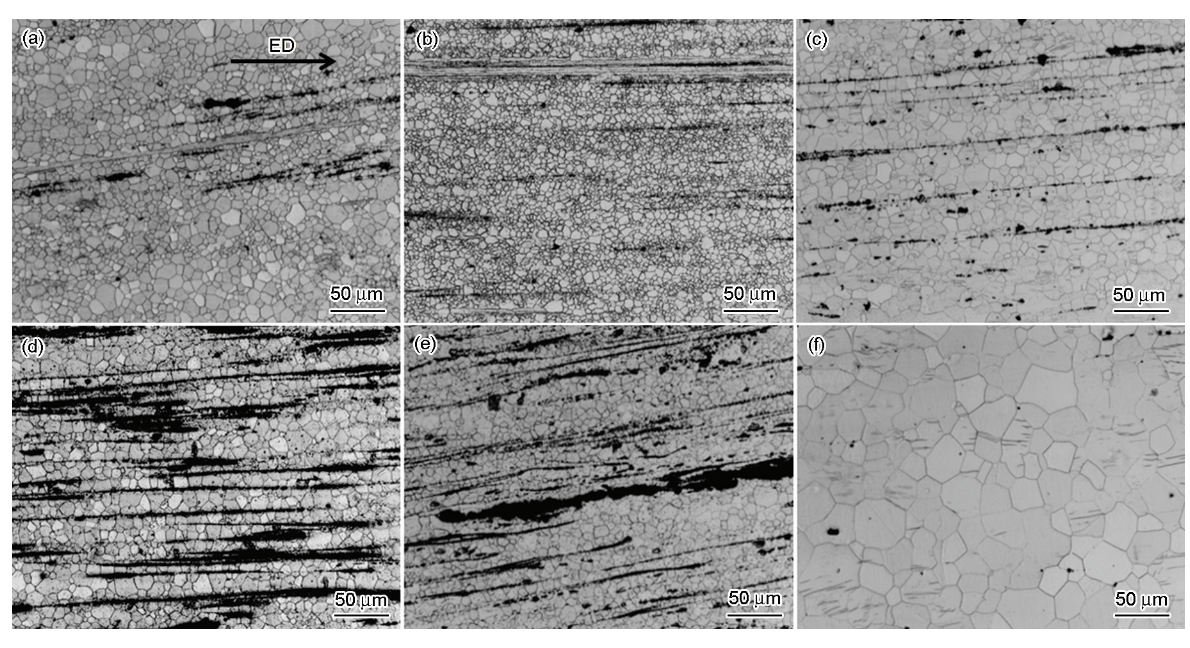


图1 挤压态Mg-*x*Zn-*y*Gd合金的金相图

Fig.1 OM graphs of extruded Mg-1Zn-1Gd (a), Mg-2Zn-1Gd (b), Mg-3Zn-1Gd (c), Mg-3Zn-2Gd (d), Mg-3Zn-3Gd (e) and Mg-3Zn (f) alloys

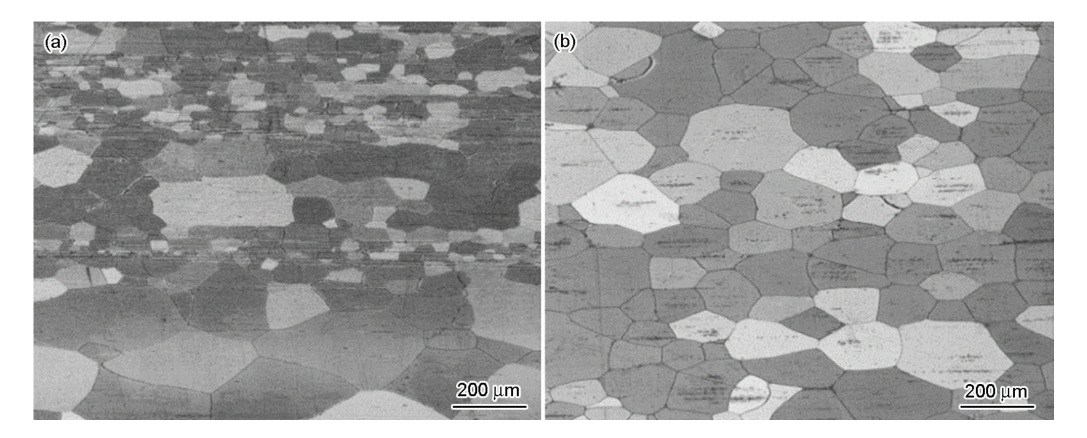
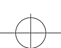


图2 固溶处理后挤压态Mg-3Zn-*y*Gd合金的金相图

Fig.2 OM graphs of extruded Mg-3Zn-2Gd (a) and Mg-3Zn-3Gd (b) alloys after solution treatment (T4)



3.3 腐蚀速率

在Hank's模拟体液中恒温37 ℃，挤压态Mg-*x*Zn-*y*Gd合金随时间 (72，168，240，360和720 h) 变化的平均腐蚀速率如图4所示。可知，腐蚀前期，腐蚀速率较快，随着腐蚀进行，腐蚀产物如$Mg(OH)_2$在镁合金表面累积，阻碍腐蚀的进行；在浸泡168 h时腐蚀速率降至最低。但是在镁合金表面形成的这层保护膜是微溶于水的，并不能长期提供保护作用，这层保护膜在一定离子 (Cl^-和Br^-等) 存在的情况下逐渐侵蚀而开裂[9]，基体进一步被腐蚀，但较之原有的腐蚀速率下降幅度较大。之后，Mg-3Zn-2Gd和Mg-3Zn-3Gd合金腐蚀速率上升，而Gd含量较低的镁合金 (Mg-2Zn-1Gd和Mg-3Zn) 腐蚀速率很慢。当腐蚀产物积累到一定程度时，大面积剥落，镁合金点蚀坑增多，模拟体液与镁合金接触面积增大，腐蚀速率进一步增大。Mg-3Zn-2Gd合金的腐蚀状况最为明显，从外观看，大块基体腐蚀剥落。由图5知，经过固溶处理后Mg-Zn-Gd三元相大量溶于Mg基体，Mg-3Zn-2Gd和Mg-3Zn-3Gd合金浸泡3 d后的腐蚀速率由原来的 (0.605±0.025) 和 (0.352±0.021) mg/(cm^2·h)分别降为 (0.085±0.010) 和 (0.167±0.020) mg/(cm^2·h)。以上实验结果表明，镁合金的第二相会改变镁合金的耐腐蚀性能，而且第二相的成分、存在方式及分布状态直接影响镁合金的耐蚀性能。Mg-Zn合金中的第二相为$MgZn_2$，该相稳定性较好，电化学腐蚀性能较弱。Mg-Zn-Gd相较之$MgZn_2$相更活泼，更容易发生腐蚀。而且，Gd含量增加后，Mg-Zn-Gd相会出现团聚和分布不均匀，更加速了对基体的腐蚀作用。

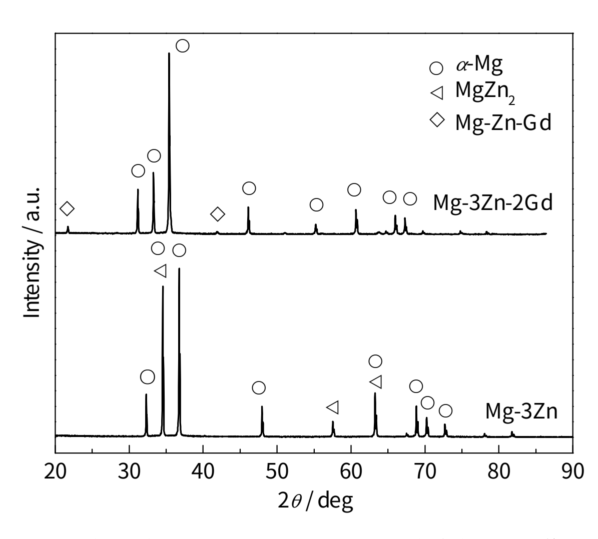


图3 挤压态Mg-3Zn和Mg-3Zn-2Gd合金的XRD谱

Fig.3 XRD spectra of extruded Mg-3Zn and Mg-3Zn-2Gd alloys

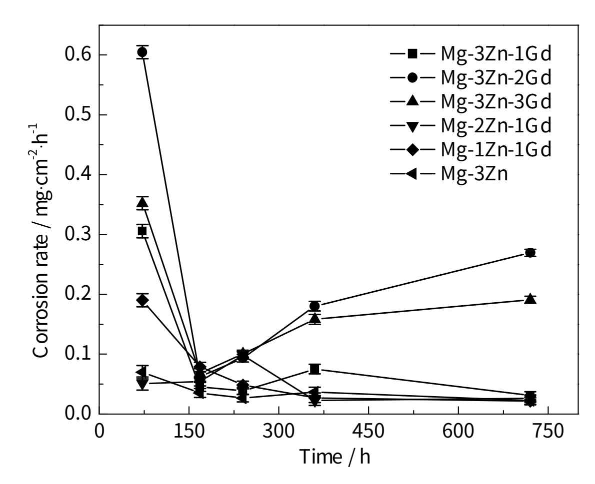


图4 Mg-*x*Zn-*y*Gd合金在Hank's溶液中的平均腐蚀速率随时间变化曲线

Fig.4 Corrsion rate curves of Mg-*x*Zn-*y*Gd alloys during immersion in Hank's solution

3.4 腐蚀产物及形貌分析

图6为Mg-3Zn-2Gd合金浸泡3 d后腐蚀产物的XRD谱。可知腐蚀产物中主要由$Mg(OH)_2$，$MgCl_2$和$(Ca，Mg)_3PO_4$组成，其可能的化学反应式如下[10]：

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \quad (2)$$

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 + 2OH^- \quad (3)$$

$$Mg(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + OH^- \quad (4)$$

图7为挤压态Mg-3Zn-yGd合金在Hank's模拟体液中浸泡3 d后去除腐蚀产物后的SEM像。由腐蚀的宏观照片知，随着Gd含量的增加，镁合金中出现了不同程度的点蚀坑，呈现出局部腐蚀的特征。Mg-3Zn合金腐蚀程度较低，Mg-3Zn-1Gd合金出现明显的点状腐蚀，而Mg-3Zn-2Gd合金出现较大的腐蚀坑。SEM观察也证实了相同的结果，Mg-3Zn-1Gd合金表面呈现微小的点蚀坑，Mg-3Zn-2Gd合金则出现较大尺寸的腐蚀坑。

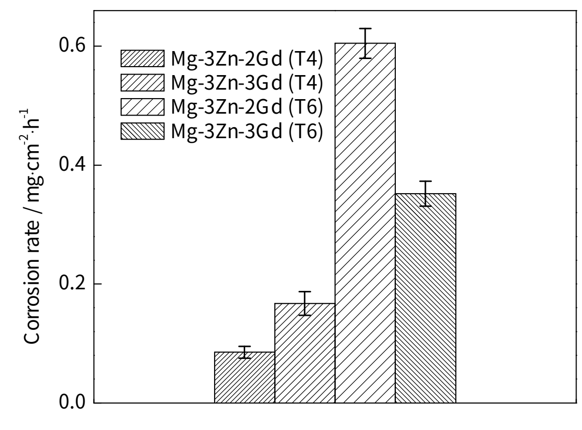


图5 T4和T6处理态Mg-3Zn-*y*Gd (*y*=2,3) 合金在Hank's溶液中浸泡72 h的平均腐蚀速率

Fig.5 Corrsion rates of Mg-3Zn-*y*Gd (*y*=2,3) alloys with T4 and T6 heat treatments during immersion in Hank's solution for 72 h

3.5 电化学分析

图8a~c分别是Mg-*x*Zn-yGd合金的极化曲线图、阻抗谱与阻抗谱的等效电路。其中，R_{sol}为溶液电阻，CPE为常相角元件，C_a为双电层电容，R_{ct1}为界面阻抗，R_{ct2}为电荷转移阻抗。根据极化曲线进行数据拟合得到的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度列于表1中。自腐蚀电位越高，自腐蚀电流密度越低，合金的耐腐蚀性能越高。由图8和表1知，镁合金的腐蚀电位为−1.3015~1.6417 V，相对于Mg的标准电位 (−2.34 V) 有较大程度的正移，说明合金化改善了Mg的耐腐蚀性能。由图8可以看出，随着Zn含量的增加，Mg-*x*Zn-1Gd (x=1~3) 合金自腐蚀电流密度逐渐降低，由1.451×10^{-1} mA/cm^{2}降低到1.088×10^{-2} mA/cm^2。这是由于$MgZn_2$含量增加，$MgZn_2$二元相可以溶于Mg基体中，Mg与具有较高氢过电位的金属Zn组成活化腐蚀电池[11]，Mg合金受到较少损坏。在Mg-3Zn-*y*Gd (y=0~3) 合金中，随着Gd含量的增加，自腐蚀电流密度先升高后降低，Mg-3Zn合金的自腐蚀电流密度最小，为8.65×10^{-3} mA/cm^2。增加Gd含量使Mg-Zn-Gd三元相组分增多。由金相图与电化学数据知，Mg-Zn-Gd三元相的存在将极大地影响镁合金的腐蚀速率，Mg-3Zn-2Gd合金中Mg-Zn-Gd三元相呈团聚态，并且腐蚀电位高于Mg基体，分布均匀的三元相将会保护Mg基体，而团聚的

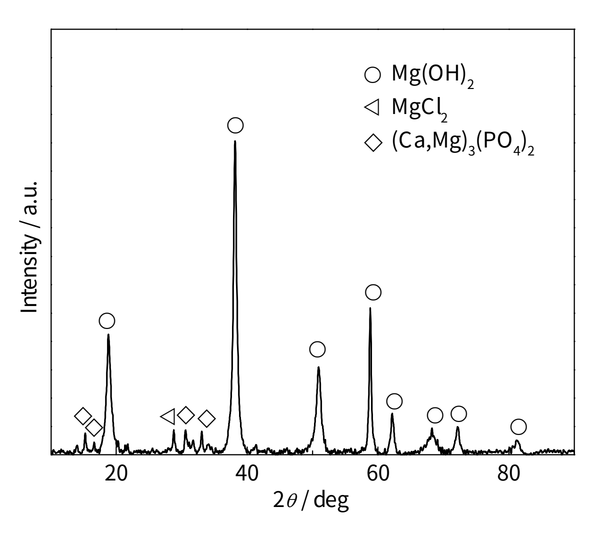


图6 Mg-3Zn-2Gd合金浸泡3 d后腐蚀产物的XRD谱

Fig.6 XRD spectra of corrosion products of Mg-3Zn-2Gd alloy after immersion in Hank's solution for 3 d

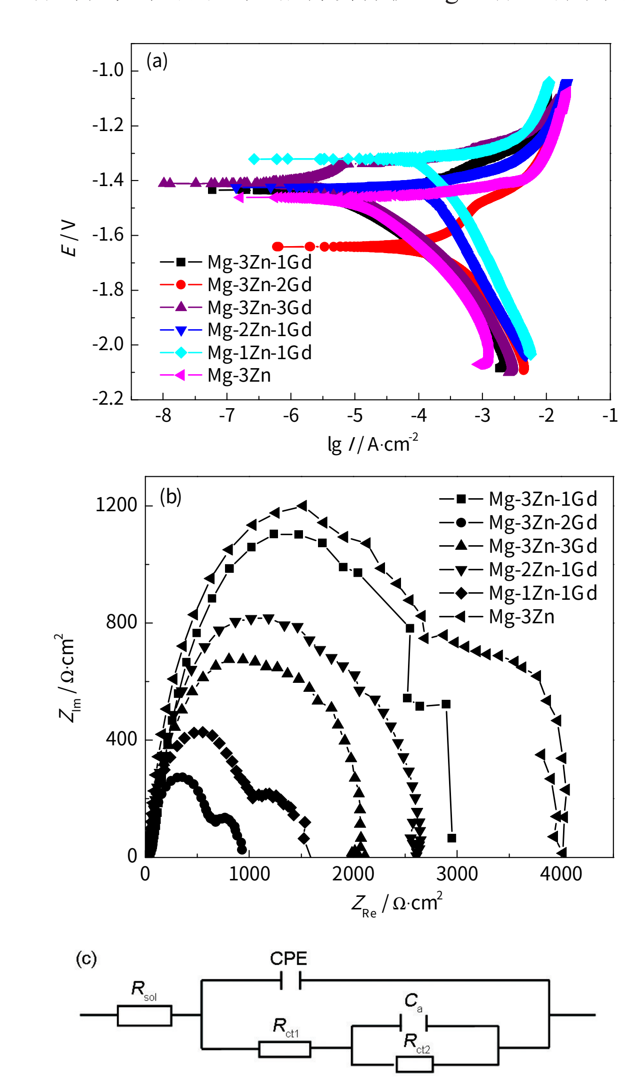


图8 挤压态Mg-*x*Zn-*y*Gd合金在Hank's模拟体液中的极化曲线、阻抗谱及等效电路

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves (a) and electrochemical impedance spectroscopies (b) of Mg-*x*Zn-*y*Gd alloys during corrosion in Hank's solution and equivalent circuit (c) for EIS

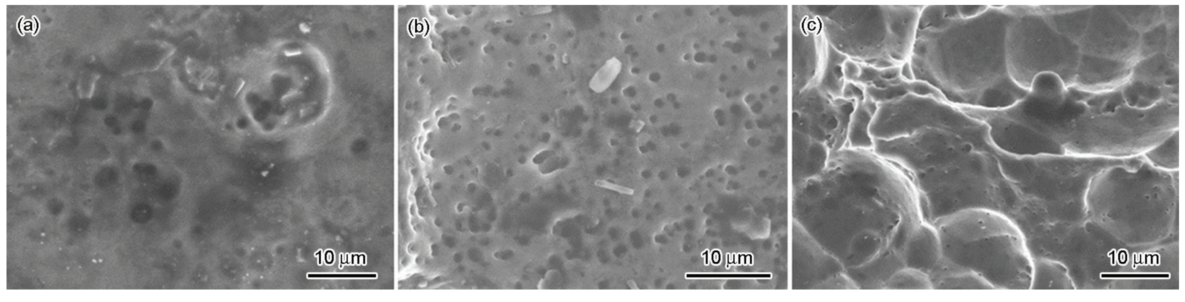


图7 Mg-3Zn-*y*Gd (y=0~2) 合金在Hank's模拟体液中浸泡3 d后的腐蚀形貌

Fig.7 SEM images of Mg-3Zn (a), Mg-3Zn-1Gd (b) and Mg-3Zn-2Gd (c) alloys after immersion in Hank's solution for 3 d and then acid cleaning

表1 Mg-*x*Zn-*y*Gd合金极化曲线拟合结果

Table 1 Fitting results of polarization curves of Mg-*x*Zn-*y*Gd alloys

Alloy	E_{corr} / V	I_{corr} / mA·cm^{-2}
Mg-3Zn-1Gd	−1.442	1.088×10^{-2}
Mg-3Zn-2Gd	−1.6417	1.674×10^{-1}
Mg-3Zn-3Gd	−1.4093	5.857×10^{-2}
Mg-2Zn-1Gd	−1.4678	8.556×10^{-2}
Mg-1Zn-1Gd	−1.4243	1.451×10^{-1}
Mg-3Zn	−1.3015	8.65×10^{-3}

第二相将与Mg基体形成腐蚀微电偶，加速镁合金的阳极溶解。由图2和5知，当Mg-Zn-Gd三元相溶于Mg基体后，镁合金的腐蚀速率将减小，证明了聚集于晶界的第二相将加速腐蚀微电池的进行，作为阳极的Mg基体将加速溶解。

阻抗谱曲线由高频区的双电层电容引起的容抗弧与低频区表面氧化膜的等效电容C_a引起的容抗弧组成。高频电容回路的直径可以精确地反映活性腐蚀电极的R_{ct2}，容抗弧越大，R_{ct2}越大，抗腐蚀能力越好[12]。由图8知，在Mg-*x*Zn-1Gd (*x*=1~3) 合金中，随着Zn含量的增加，高频的容抗半环逐渐增大，说明随着Zn的加入，Mg-*x*Zn-1Gd (*x*=1~3) 合金的耐蚀性增加。而在Mg-3Zn-*y*Gd (*y*=0~3) 合金中，随着Gd含量的增加，高频的容抗半环先减小后增大，这与Mg-Zn-Gd三元相的形态及分布有关。Mg-3Zn合金的Faraday电阻R_t最大为3312 Ω，其耐蚀性能最好。显然，Mg-*x*Zn-*y*Gd合金阻抗谱测试结果与合金在Hank's模拟体液中腐蚀失重得到的结果是一致的。

4 结论

(1) Mg-*x*Zn-*y*Gd (*x*=1~3，*y*=0~3)合金经挤压后，第二相粒子破碎且呈带状分布，挤压态组织得到明显细化，平均晶粒尺寸从Mg-6Zn合金的30 mm逐渐减至Mg-2Zn-1Gd合金的10 mm。固溶处理后，Mg-Zn-Gd三元相大量固溶于Mg基体中，再结晶晶粒明显长大，晶粒平均尺寸为135 μm。

(2) Mg-*x*Zn-*y*Gd合金的腐蚀以点蚀为主，在浸泡的时间段内，Mg-3Zn-2Gd合金的腐蚀速率最快，Mg-3Zn合金的腐蚀速率最低。经过固溶处理后，Mg-3Zn-2Gd和Mg-3Zn-3Gd合金的腐蚀速率由原来的 (0.605±0.025) 和 (0.352±0.021) mg/(cm^2·h)分别降为 (0.085±0.010) 和 (0.167±0.020) mg/(cm^2·h)。

(3) 随着Zn含量的增加，自腐蚀电流密度逐渐降低，高频区容抗半环逐渐增大，Zn可提高镁合金的耐蚀性；随着Gd含量的增加，自腐蚀电流密度逐渐先升高后降低，高频区容抗半环先降低后升高，Gd对镁合金耐蚀性的影响取决于第二相的分布。

参考文献

[1] Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review [J]. Biomaterials, 2006, 27: 1728

[2] Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: A review [J]. Acta Biomater., 2010, 6: 1680

[3] Witte F, Kaese V, Haferkamp H, et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response [J]. Biomaterials, 2005, 26: 3557

[4] Wang J Y, Wicklund B H, Gustilo R B, et al. Titanium, chromium and cobalt ions modulate the release of bone-associated cytokines by human monocytes/macrophages in vitro [J]. Biomaterials, 1996, 17: 2233

[5] Li X, Qi W, Zheng K, et al. Enhanced strength and ductility of Mg-Gd-Y-Zr alloys by secondary extrusion [J]. J. Magnes. Alloy., 2013, 1: 54

[6] Yu H, Yan H, Chen J, et al. Effects of minor Gd addition on microstructures and mechanical properties of the high strain-rate rolled Mg-Zn-Zr alloys [J]. J. Alloy. Compd., 2014, 586: 757

[7] Srinivasan A, Huang Y, Mendis C L. Investigations on microstructures, mechanical and corrosion properties of Mg-Gd-Zn alloys [J]. Mater. Sci. Eng., 2014, A595: 224

[8] Hort N, Huang Y, Fechner D, et al. Magn esium alloys as implant materials: Principles of property design for Mg-RE alloys [J]. Acta Biomater., 2010, 6: 1714

[9] Zhong L Y. The effect of rare earth elements on microstructure and corrosion behavior of AZ91 magnesium alloys [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008
(钟丽英. 稀土元素对AZ91镁合金组织结构和腐蚀性为的影响 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008)

[10] Atrens A, Liu M, Abidin N. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants [J]. Mater. Sci. Eng., 2011, 176: 1609

[11] Zhang X. Study on microstructure, properties and corrosion behavior of Mg-RE binary magnesium alloys [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2013
(张新. Mg-RE基稀土镁合金组织、性能与腐蚀机理研究 [D]. 北京: 有色金属研究院, 2013)

[12] Atrens A, Song G L, Cao F, et al. Advances in Mg corrosion and research suggestions [J]. J. Magnes. Alloy., 2013, 1(3): 177

